

SVEUČILIŠTE U SPLITU
POMORSKI FAKULTET U SPLITU

PETAR KUNDID

KOROZIJA I NAČIN SPRJEČAVANJA
KOROZIJE BRODSKIH GENERATORA
PARE

ZAVRŠNI RAD

SPLIT, 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
POMORSKI FAKULTET U SPLITU

STUDIJ: BRODOSTROJARSTVO

KOROZIJA I NAČIN SPRJEČAVANJA
KOROZIJE BRODSKIH GENERATORA
PARE

ZAVRŠNI RAD

MENTOR:
Izv. prof. dr. sc. Nikola Račić

STUDENT:
Petar Kundid
(MB:0171266334)

SPLIT, 2018.

SAŽETAK

U ovom završnom radu detaljno je obrađena tema brodskih generatora pare, njihov razvoj i podjela, te pojava i način sprječavanja korozije istih. Detaljnije je opisana kontrola kvalitete i podjela napojne vode brodskih generatora pare, navedeni su uzročnici pogonskih problema brodskih generatora pare. Detaljnije je opisana korozija, njena podjela te metode sprječavanja nastanka korozije u brodskim generatorima pare.

Ključne riječi: *brodski generatori pare, napojna voda generatora pare, korozija, metode sprječavanja korozije*

ABSTRACT

In this final work, the subject of marine boilers, their development and classification, appearance and way of preventing corrosion, is detailed. Quality control and classification of boiler feed water is more detail described, causes of marine boiler operating problems are listed. Corrosion, its classification and methods of preventing corrosion of marine boilers are detailed.

Keywords: *marine boilers, boiler feed water, corrosion, corrosion prevention methods*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GENERATORI PARE	2
2.1. POVIJESNI RAZVOJ GENERATORA PARE	2
2.2. PODJELA GENERATORA PARE	5
2.2.1. Vatrocijevni generatori pare.....	7
2.2.2. Vodocijevni generatori pare.....	8
2.3. KONSTRUKCIJA BRODSKIH GENERATORA PARE	10
2.3.1. Ložište genratora pare.....	10
2.3.2. Ogrjevne površine generatora pare	10
2.3.3. Tlačni dijelovi generatora pare	11
2.3.4. Priključci za cijevi i ventili generatora pare	11
2.3.5. Sustav za kontrolu i automatsku regulaciju generatora pare	12
2.3.6. Nosiva čelična konstrukcija generatora pare	12
2.3.7. Vatrostalni ozid i toplinska izolacija generatora pare.....	12
2.3.8. Pomoćni uređaji generatora pare.....	13
3. VODA BRODSKIH GENERATORA PARE	14
3.1. PODJELA VODE BRODSKIH GENERATORA PARE	14
3.1.1. Sirova voda	14
3.1.2. Morska voda	14
3.1.3. Destilirana voda	15
3.2. KONTROLA VODE BRODSKIH GENERATORA PARE	15
3.2.1. Kontrola pH vrijednosti vode	16
3.2.2. Kontrola slobodnog kisika u vodi.....	16
3.2.3. Kontrola fosfatnih iona u vodi.....	17
3.2.4. Kontrola kloridnih iona u vodi.....	18
3.3. UZROK POGONSKIH PROBLEMA VODE GENERATORA PARE.....	19
3.3.1. Korozijska	19
3.3.2. Kamenac	19
3.3.3. Odnos	21
4. KOROZIJA	23
4.1. OPĆENITO	23

4.2. VRSTE KOROZIJE	24
4.2.1. Točkasta (Pitting) korozija.....	28
4.2.2. Niskotemperaturna korozija.....	29
4.2.3. Visokotemperaturna korozija.....	30
4.3. POJAVA KOROZIJE U BRODSKIM GENERATORIMA PARE	31
4.4. NAČINI SPRJEČAVANJA KOROZIJE	32
4.4.1. Fizičko otklanjanje kisika	33
4.4.2. Kemijsko otklanjanje kisika	33
4.4.3. Otplinjavanje.....	35
4.4.4. Metoda kontrole pH vrijednosti	37
4.4.5. Korištenje svjetlovodne tehnologije	38
4.4.6. Korištenje neutralizirajućih amina	39
5. ZAKLJUČAK	41
LITERATURA	42
POPIS SLIKA.....	44
POPIS KRATICA	45

1. UVOD

Brodski generatori pare namijenjeni su proizvodnji pare koja služi za propulziju, pogon brodskih pomoćnih uređaja i strojeva te za razne brodske potrebe. Sustav proizvodnje pare na brodu od velike je važnosti jer mnogo ostalih sustava koristi paru kao pogonski medij (npr. u svrhe grijanja goriva i pokretanja raznih turbina).

U ovom radu pobliže je opisana potreba za kvalitetom napojne vode u svrhu smanjivanja raznih oštećenja i zastoja u radu sustava, utjecaj korozije i način sprječavanja iste. Osim toga opisan je razvoj, podjela generatora te njegovi osnovni dijelovi.

U drugom poglavlju ovog rada prikazana je osnovna podjela generatora pare, njihov povijesni razvoj, te ukratko opisana njihova konstrukcija.

Treće poglavlje se bavi podjelom vode brodskih generatora pare, raznim metodama kontrole vode brodskih generatora pare kao što su npr. kontrola pH vrijednosti vode, kontrola slobodnog kisika u vodi, kontrola fosfatnih iona u vodi i sl. Ukratko je opisani uzročnici pogonskih problema kao što su korozija, kamenac i odnošenje.

U četvrtom poglavlju detaljno je opisana korozija, njena podjela i način nastajanja korozije u brodskih generatorima pare. Navedene su i objašnjene neke od metoda sprječavanja nastanka korozije u brodskim generatorima pare. Na kraju ovog rada iznesen je zaključak.

2. GENERATORI PARE

Generatori pare na brodovima imaju zadatak da proizvode paru za pogon porivnog stroja (propulzije), kao i za ostale pomoćne svrhe: pokretanje turbogeneratorsa, kod tankera za pogon pumpi tereta, grijanje tereta, goriva i vode, klimatizaciju zraka, grijanje prostora te za ostale brodske svrhe. [2]. Na slici 1 prikazan je moderni generator pare.



Slika 1. Moderni generator pare tvrtke „Hurst“ [3]

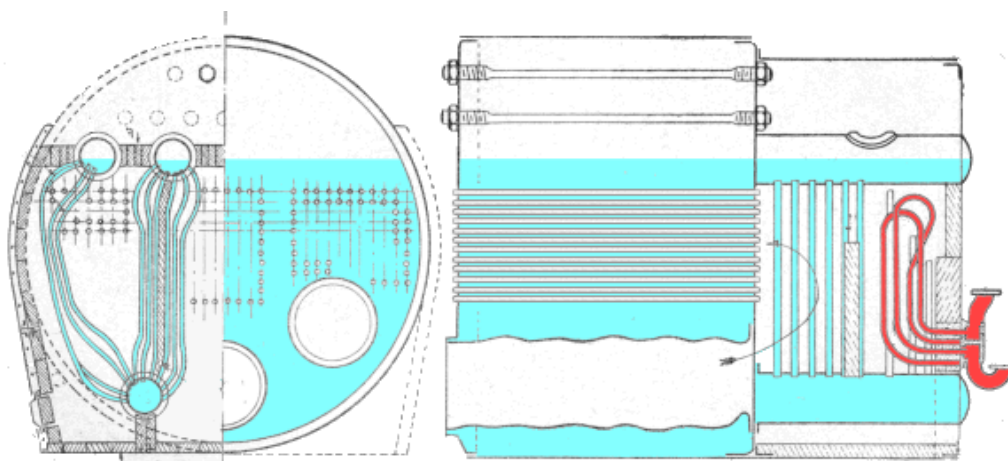
2.1. POVIJESNI RAZVOJ GENERATORA PARE

Prvi kotao (generator pare) se pojavljuje 1807. godine, odnosno kada se prvi put za pogon broda upotrijebila vodena para. Sve do drugog svjetskog rata najčešće ugrađivani kotao je bio tzv. Škotski kotao. Prve izvedbe takvog kotla su bile ložene ugljenom da bi se nešto kasnije prešlo na loženje tekućim gorivom [1]. Na slici 2 prikazan je Škotski kotao.



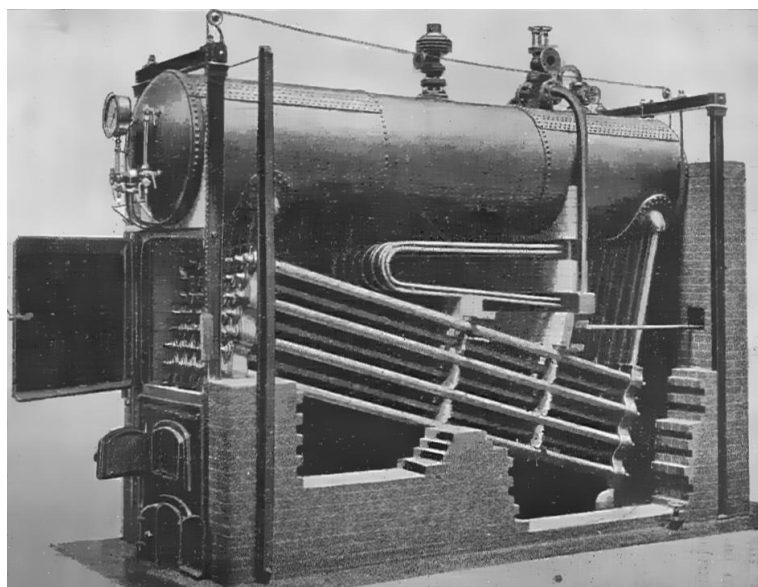
Slika 2. Škotski kotao [3]

Moderniji kotlovi poznatiji kao „Howden-Johnson“ i „Capus“ proizašli su nakon što su klasične skretne komore zamijenili vodenim cijevima [1]. Na slici 3 je prikazana „Capus“ izvedba generatora pare.



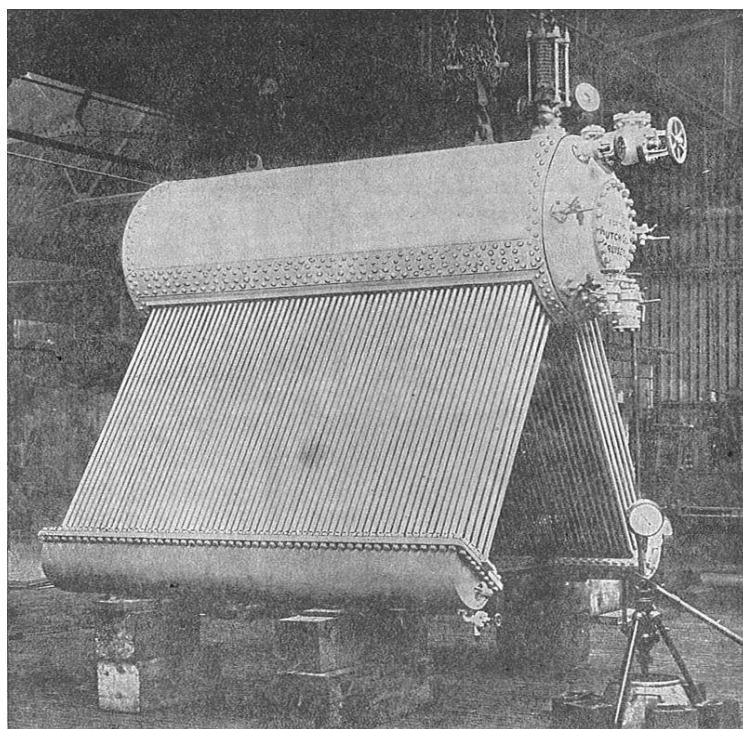
Slika 3. Generator pare tvrtke „Capus“ [4]

Druga etapa u razvoju i gradnji brodskih generatora pare nastaje pojavom parne turbine, kao propulzijskog stroja. Konstrukcija sve više gubi oblik klasičnog kotla pa im je od tada primjereniji naziv generatori pare. Prvi od takvih je sekcijski generator pare koji je prikazan na slici 4, a dobio je ime zbog sekcijske izvedbe vodenih komora [1].



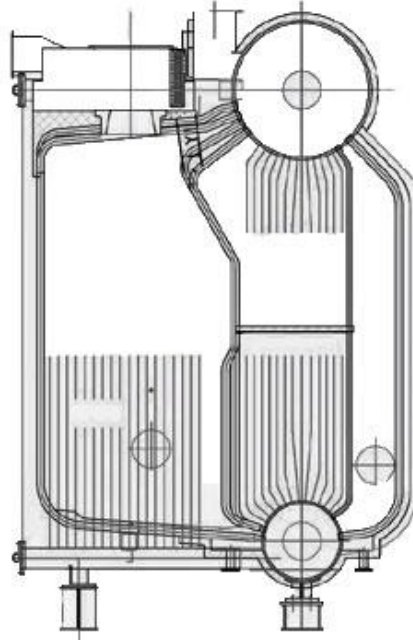
Slika 4. Sekcijski generator pare tvrtke „Babcock & Wilcox“ [3]

„Yarrow“ je prvi brodski generator pare s tri bubnja posebno konstruiran za brodske uvjete rada. Prikazan je na slici 5. Najviše takvih jedinica je ugrađeno na engleskim i francuskim ratnim i trgovačkim brodovima [1].



Slika 5. Generator pare tvrtke „Yarrow“ [3]

Sljedeća etapa u razvoju i gradnji bila je izvedba vodocijevnog generatora pare od kojih su najpoznatije „D“ izvedbe koja je prikazana na slici 6, izvedbe s okomitim cijevima te „Integral“ izvedbe [1].



Slika 6. Generator pare „D“ izvedbe [5]

Pojavom velikih tankera s parnom propulzijom prešlo se na izvedbu s jednim glavnim i jednim pomoćnim generatorom pare. Razvijeno je više tipova suvremenih izvedbi, specijalno za brodove najvećih nosivosti, od kojih je najpoznatija „U“ izvedba [1].

2.2. PODJELA GENERATORA PARE

Prema namijeni [3]:

- glavni (proizvode paru potrebnu za parno turbinsku propulziju broda),
- pomoćni (za pomoćne potrebe).

Prema mediju u cijevima [3]:

- vatrocjevni,
- vodocjevni.

Prema položaju cijevi [3]:

- kosocijevni,
- strmocijevni,
- kutnocijevni.

Prema tlaku [3]:

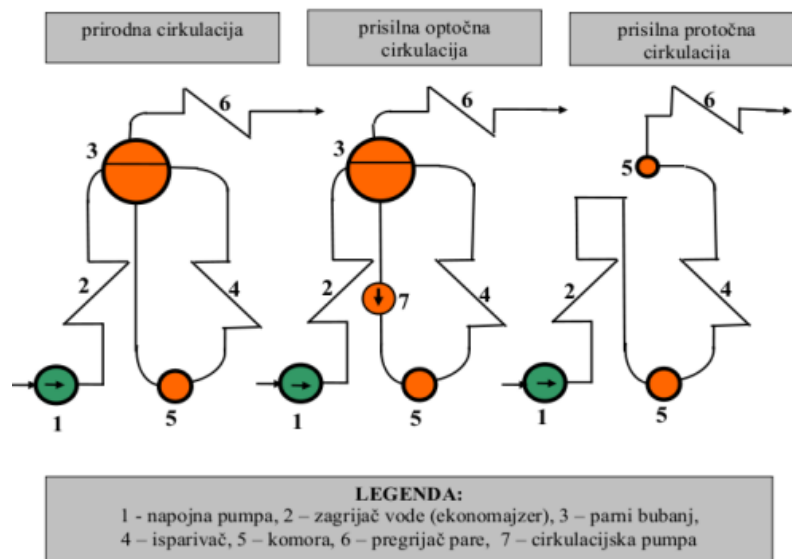
- niskotlačni,
- srednjetačni
- visokotlačni.

Prema načinu oslobađanja toplinske energije [3]:

- generatori pare s ložištem (loženi),
- generatori pare na ispušne plinove iz motora (utilizatori),
- kombinirani,
- nuklearni generatori pare.

Prema vrsti cirkulacije [3]:

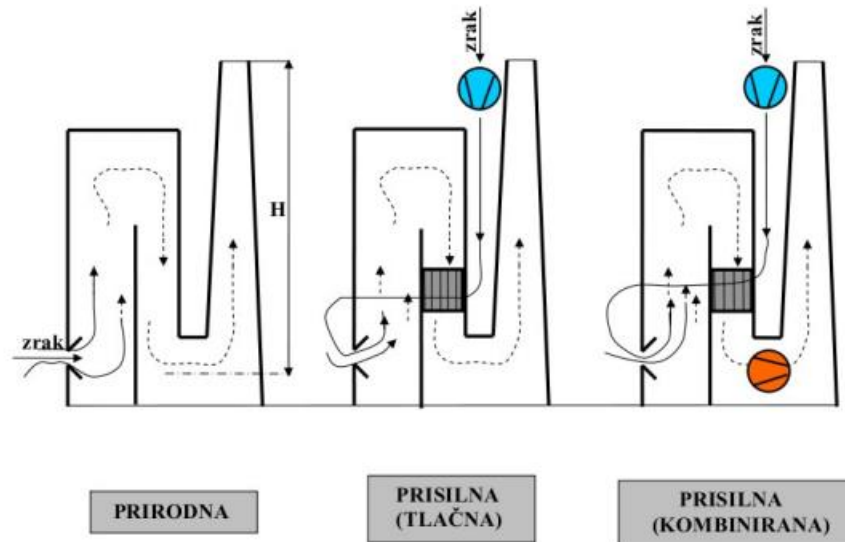
- generatori pare s prirodnom cirkulacijom,
- generatori pare s prisilnom cirkulacijom koja može biti optočna ili protočna.



Slika 7. Vrste cirkulacije vode generatora pare [6]

Prema vrsti provjetravanja (ventilacije) [3]:

- generatori pare s prirodnom ventilacijom,
- generatori pare s prisilnom (tlačnom ili usisnom) ventilacijom,
- generatori pare s induciranom ventilacijom.



Slika 8. Vrste ventilacije generatora pare [6]

Prema konstrukcijskom obliku tlačnih dijelova [3]:

- cilindrični,
- sekcijski,
- vodocijevni,
- dimocijevni,
- kosocijevni,
- strmocijevni,
- kutnocijevni,
- s jednim bubnjem,
- s više bubnjeva, itd.

2.2.1. Vatrocijevni generatori pare

Vatrocijevni generatori pare su kotlovi u kojima u cijevima struje vrući plinovi izgaranja. Vatrocijevni kotao je prvi proizveden, te je imao vrlo široku primjenu tijekom

industrijske revolucije. Ovaj tip kotla imao je vrlo široku primjenu na brodovima. Danas, oni imaju primjenu uglavnom kao niskotlačni kotlovi, u sustavima grijanja ili kao pomoćni kotlovi. U upotrebi kod nas se uvriježio Škotski kotao kao naziv za sve tipove vatrocijevnih kotlova, iako je Škotski kotao samo jedna od izvedbi vatrocijevnog kotla [7]. Na slici 9 prikazan je Cornwall cilindrični generator pare. Najpoznatije izvedbe vatrocijevnih kotlova su [7]:

- cilindrični Cornwall,
- cilindrični Lancashire i
- okomiti Škotski kotao.



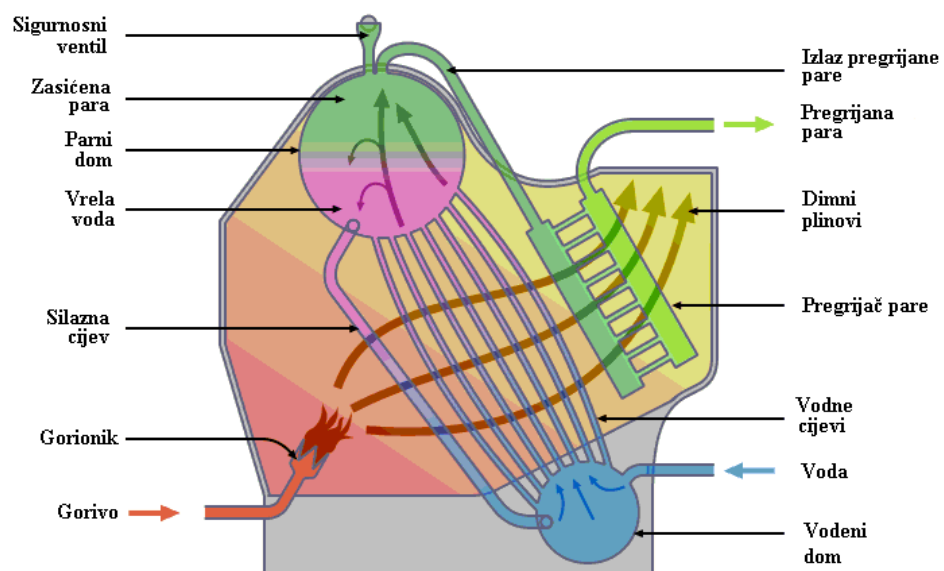
Slika 9. „Cornwall“ cilindrični vatrocijevni generator pare [7]

2.2.2. Vodocijevni generatori pare

Vodocijevni generatori pare su kotlovi kod kojih voda kruži unutar cijevi, a oko cijevi struje dimni plinovi ili su pak cijevi izložene vatri. Vodocijevni kotao se danas upotrebljava kod većine zahtjevnijih parnih postrojenja, s većim tlakovima i sustavom pregrijane pare. Konstrukcija ovoga tipa kotla je složenija od vatrocijevne, te se uglavnom ne upotrebljava za male veličine kotlova [8]. Na slici 10 prikazana je shema vodocijevnog generatora pare.

Vodocijevni generatori pare se dijele na [8]:

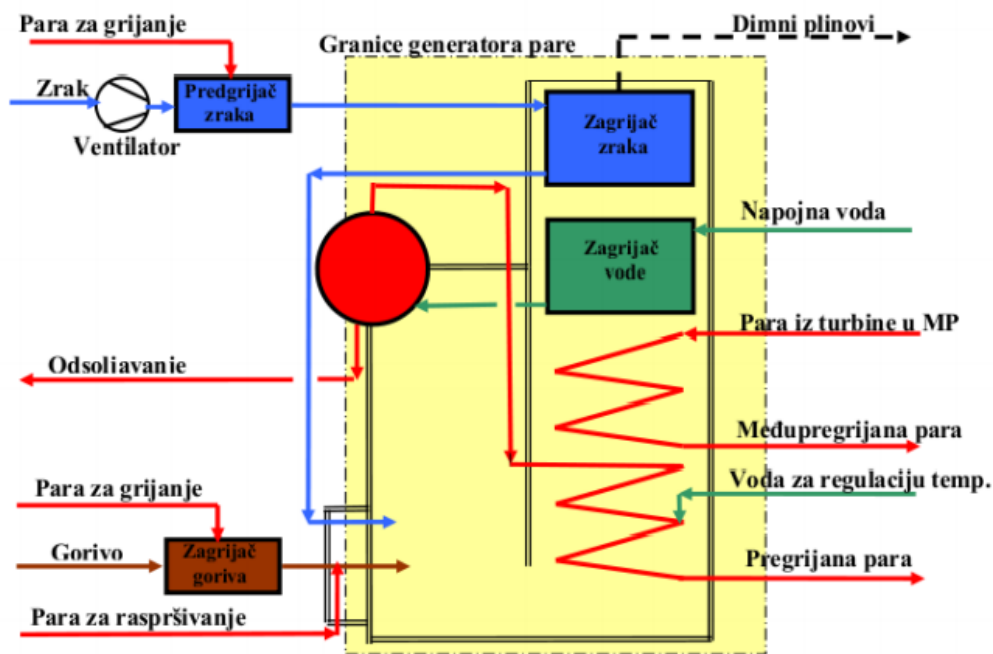
- jednodomne,
- dvodomne i
- višedomne.



Slika 10. Shema vodocijevnog generatora pare [8]

2.3. KONSTRUKCIJA BRODSKIH GENERATORA PARE

Glavni dijelovi generatora pare su ložište, ogrjevne površine, tlačni dijelovi, cijevi i ventili, sustav za kontrolu i automatsku regulaciju, nosiva čelična konstrukcija, toplinska izolacija i pomoćni uređaji [3]. Slika 11 prikazuje toplinsku shemu generatora pare.



Slika 11. Toplinska shema generatora pare [6]

2.3.1. Ložište genratora pare

Ložište je prostor u kojemu se zbiva izgaranje (gorenje) ili pretvorba kemijske energije goriva u toplinsku energiju dimnih plinova. Veličina i oblik ložišta ovise o učinku (kapacitetu) generatora pare, vrsti goriva i o načinu izgaranja. Ložište je obloženo snopom isparivačkih cijevi na koje se prijelaz topline vrši uglavnom zračenjem [3].

2.3.2. Ogrjevne površine generatora pare

Ogrjevne površine generatora pare su [3]:

- Isparivač ili točnije rečeno snop isparivačkih cijevi su ogrjevne površine u kojima se vrši isparavanje vode. Prijelaz topline se vrši zračenjem i konvekcijom;
- Pregrijač pare i međupregrijač pare su površine u kojima se vrši pregrijavanje vodene pare na potrebnu radnu temperaturu i tlak. To su toplinski najopterećeniji

dijelovi generatora pare. Prijelaz topline se vrši konvekcijom i zračenjem dimnih plinova.

- Podgrijač pare se ugrađuje samo u slučaju ako parna turbina ima visokotlačni i niskotlačni dio, te se vodena para nakon izlaza iz visokotlačnog dijela parne turbine vraća nazad u generator pare na podgrijavanje, pa se ponovno vraća u niskotlačni dio parne turbine sa svrhom da se poveća stupanj iskorištenja cjelokupnog sustava ;
- Zagrijač vode ili ekonomajzer je ogrjevná površina u kojem se vrši zagrijavanje napojne vode prije ulaza u parni bubanj (ili u vodeni bubanj kod dvodomnih vodocijevniñ kotlova), odnosno u isparivački dio generatora pare. Izlazna temperatura napojne vode iz zagrijača napojne vode je najčešće 20 do 60 °C ispod temperature isparavanja. Prijelaz topline je uglavnom konvekcijom, a malim dijelom zračenjem dimnih plinova.
- Predgrijač zraka ili zagrijač zraka je ogrjevná površina u kojem se vrši zagrijavanje okolnog zraka, putem dimnih plinova, prije ulaska u ložište. Najčešće su to zadnje ogrjevné površine, odnosno na izlaznom dijelu dimnih plinova iz generatora pare. Zagrijač zraka mogu biti rekuperativni (pločasti, glatkocijevni, rebrasti) ili regenerativni (rotacijski).

2.3.3. Tlačni dijelovi generatora pare

Tlačni dijelovi generatora pare su dijelovi u kojima se nalazi radni fluid (napojna voda ili vodena para) pod tlakom koji je veći od atmosferskog tlaka (prema ASME standardu tlakom vrćim od 3,5 bara), a to su parni bubanj, vodni bubanj, komore, dijelovi isparivaćkih cijevi, pregrijač pare, međupregrijač pare, podgrijač pare, zagrijač vode, sabirnici vode ili pare [3].

2.3.4. Prikljućci za cijevi i ventili generatora pare

Prikljućci za cijevi i ventili (armatura) su zaporni ventili i prikljućci, sigurnosni ventili i prikljućci, mjerni prikljućci, regulacijski ventili i prikljućci [3].

2.3.5. Sustav za kontrolu i automatsku regulaciju generatora pare

Namjena postrojenja za proizvodnju pare je da u skladu s trenutnim potrebama potrošača proizvodi vodenu paru određenog tlaka i temperature. Kod današnjih postrojenja velikog učinka, s naglim promjenama pogonskih uvjeta, takvim se zahtjevima ne može udovoljiti ručnim podešavanjem, već samo automatizacijom pogona generatora pare. Zato je automatska regulacija bitan čimbenik u radu generatora pare. Automatika parnih energetske postrojenja vrlo je složeno područje, ali se u osnovi sastoji od 3 glavna i međusobno povezana sustava: regulacija opterećenja, regulacija napajanja i regulacija temperature pregrijanja [3].

2.3.6. Nosiva čelična konstrukcija generatora pare

Nosiva čelična konstrukcija generatora pare uglavnom se izrađuje od konstrukcijskog čelika. Konstrukcijski čelik je ugljični čelik s udjelom ugljika manjim od 0,6% ili legirani čelik. Razlikuju se obični čelici za opću masovnu upotrebu i plemeniti ugljični ili legirani čelici za dijelove s većim zahtjevima. S obzirom na mehanička svojstva, konstrukcijski čelici moraju imati visoku granicu razvlačenja, dovoljnu plastičnu deformabilnost, visoku zadovoljavajuću žilavost i dinamičku izdržljivost. Pored toga, konstrukcijski čelici moraju biti otporni na trošenje i koroziju, te obradivi odvajanjem čestica, zavarljivi, skloni hladnom oblikovanju itd. [3].

2.3.7. Vatrostalni ozid i toplinska izolacija generatora pare

Vatrostalni ozid i toplinska izolacija generatora pare sprječavaju prodor vanjskog zraka u ložište i snop isparivačkih cijevi, te dopuštaju minimalne toplinske gubitke. Vatrostalni i izolacijski materijal odabire se na osnovi toplinskih i mehaničkih naprezanja koja se javljaju zbog temperaturnih stanja u pojedinim područjima generatora pare. Postoje dvije izvedbe generatora pare (kad je u pitanju toplinska izolacija ili ozid) [3]:

- normalna i
- laka izvedba.

Normalna izvedba je ozid koji se sastoji od vatrostalih (šamotnih) opeka normalnih i posebnih oblika i vatrostalih (šamotnih) svodova. Između sloja vatrostalne opeke i vanjskog ozida (strojna građevinska opeka) često se nalazi toplinski izolacijski međusloj [3].

Izvedba toplinske izolacije primjenjuje se u suvremenim kotlovima većeg učina gdje su stijene ložišta potpuno pokrivene ogrjevnim površinama izvedenih od cijevi zavarenih u jednom bloku. Iza takvih cijevnih stijena u bloku (snop isparivačkih cijevi) smješten je sloj izolacijskog materijala (staklena ili mineralna vuna), dok je s vanjske strane generator pare kao cjelina pokriven limenom oplatom [3].

2.3.8. Pomoćni uređaji generatora pare

Pomoćni uređaji mogu biti sustav za dovod i pripremu napojne vode, sustav za dovod i pripremu goriva, sustav za dovod zraka i odvod dimnih plinova, te drugi [3].

3. VODA BRODSKIH GENERATORA PARE

Koncept korištenja svježe ili destilirane vode kao izvora energije i medija za izmjenu topline nastao je kad i generator pare, te se uspješno koristi do dan danas.

3.1. PODJELA VODE BRODSKIH GENERATORA PARE

Za brodsku primjenu razlikujemo tri glavne vrste vode [1]:

- sirova voda,
- morska voda i
- destilirana voda.

3.1.1. Sirova voda

Najčešća sirova voda je kišnica. Prilikom prolaska kroz atmosferu kišnica otapa plinove iz okoline, odnosno ugljični dioksid i kisik. Zbog ugljičnog dioksida raste njezino svojstvo otapanja različitih minerala s kojima se dodiruje prolazeći nadzemnim i podzemnim površinama. Za primjenu vode u generatorima pare najnepoželjniji su sastojci kalcijevih i magnezijevih soli, koji na ogrjevnim površinama čine tzv. kamenac i sastojci koji imaju korozivno svojstvo (kisik, ugljični dioksid, kloridi) [1].

3.1.2. Morska voda

Morska voda sadrži velike količine mineralnih sastojaka pa je nepoželjna za brodske generatore pare. Sadržaj mineralnih sastojaka u prirodnoj sirovoj vodi je od 0,05 do 1,0 kg/m³ [1]. Sastav karakterističnog uzorka morske vode bio bi sljedeći [1]:

- kalcijev hidrogenkarbonat $\{Ca(HCO_3)_2\}$ 180 g/m³,
- kalcijev sulfat (CaSO₄) 1220 g/m³,
- magnezijev sulfat (MgSO₄) 1960 g/m³,
- natrijev klorid (NaCl) 25600 g/m³,
- manje količine ostalih mineralnih soli.

Osim toga, nerijetko je morska voda zagađena kanalizacijskim ispustima, insustrijskim otpadnim vodama i organskim tvarima te se stoga ne preporuča za korištenje u brodskim generatorima pare [1].

3.1.3. Destilirana voda

Destilirana voda, koja se dobiva isparavanjem morske vode, ima visok stupanj čistoće ako nema odnošenja iz isparivača. Pri ispravnom djelovanju uređaja dobivena voda sadrži manje od 4 mg/l otopljenih ukupnih tvari [1].

Međutim, izlazna voda sadrži otopljeni ugljikov dioksid s kojim se dodiruje unutar isparivača. Zbog toga voda postaje kisela pa je nužna njezina kemijska obrada da bi se korozija svela na najmanju moguću mjeru. Tamo gdje je nužna izlazna voda takve kvalitete da sadrži manje od 1 mg/l otopljenih soli, poželjna je dodatna obrada, što se čini prolazom kroz tzv. ionske izmjenjivače. Na taj se način postiže izlazna kvaliteta vode sa sadržajem otopljenih soli manjim od 1 mg/l, a istodobno se odstranjuje ugljikov dioksid [1].

3.2. KONTROLA VODE BRODSKIH GENERATORA PARE

Unutar samog generatora pare napojna voda prolazi kroz niz cjevovoda, tankova i uređaja. Napojna voda je uvijek kemijski tretirana da bi se smanjio efekt štetnih minerala i plinova. Kotlovska napojna voda nije jedina odgovorna za probleme povezane sa zagađenjem i efikasnosti generatora pare. Napojna voda je uvijek čista i kemijski obrađena, uglavnom je zahvaćena korozijom unutar kotla koja je najčešće bezopasna. Glavni problem se pojavljuje kada generator pare izgubi veći dio obrađene napojne vode prilikom curenja i procesa kao što je upuhivanje kotla, ispuhivanje čađe i sl. Tada nam je potrebna voda koja će nadomjestiti nedostatak i upravo ona donosi najveći dio nečistoća u kotlovski sistem [9]. Nova napojna voda je dovedena na dva načina [9]:

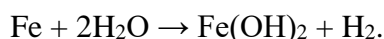
- iz tankova pitke vode ili
- iz generatora slatke vode.

3.2.1. Kontrola pH vrijednosti vode

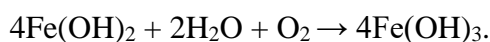
Kontrola pH vrijednosti napojne vode provodi se u svrhu sprječavanja nastanka korozije kod brodskih generatora pare. Ovaj način kontrole je opširnije objašnjena u poglavlju 4.4.4. „Metoda kontrole pH vrijednosti“.

3.2.2. Kontrola slobodnog kisika u vodi

Slobodni kisik je glavni uzrok nastajanja korozije u sustavima vode. Najčešća reakcija stvaranja korozije glasi [10]:



Vodik koji se izluči, apsorbira se na željeznoj površini i time sprječava daljnju reakciju. Kada je prisutan kisik, on oksidira ili troši vodik i nastavlja topiti željezo. Željezov hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oksidira pomoću kisika i nastaje $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji formira hrđu, kao što je prikazano u sljedećoj reakciji [10]:



Ovakav slobodni kisik izaziva pitting ili točkastu koroziju. Ova vrsta korozije može imati vrlo štetne posljedice od brzog lokalnog stanjivanja materijala do propuštanja radnog dijela generatora pare i potpunog oštećenja cijevi. Vrlo bitno je dobro poznavati metode za uklanjanje slobodnog kisika kao što su metoda korištenja otplinjača i kemijska metoda pomoću hidrazina. Prije primjene tih metoda, potrebno je znati trenutnu koncentraciju slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare pomoću odgovarajućeg testa uzimanja uzorka iste vode [10].

Mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare započinje pročišćavanjem sustava za prikupljanje uzorka u trajanju od nekoliko minuta pomoću napojne vode koja protječe što većom brzinom na temperaturi od 80 °C do 100 °C. Tim postupkom se uklanjaju mjehurići koji mogu poremetiti nivo kisika u uzorku i tako uzrokovati pogreške u analizi. Stoga je potrebno smanjiti protočnost na 500 do 1000 ml po minuti [10].

Postupak upotrebe CHEMet ampule za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare je sljedeći. Kada se sustav u potpunosti pročisti, stavimo CHEMet ampulu za prikupljanje uzorka na dno izlaska tog uzorka. Zatim puknemo vrh

CHEMet ampule, koja sadrži reagens rodazin D i pomoću vakuuma usisa vodu. Potom je potrebno izvući ampulu u roku od 5 sekundi i zatvoriti vrhom prsta šiljasti dio ampule koji je puknuo te promiješati sadržaj ampule prevrćući je. Nakon što se sadržaj promiješa, ampula se stavlja u sredinu CHEMet indikatora te se okrene prema svjetlosti kako bi se što lakše utvrdila boja uzorka preko koje će se utvrditi razina slobodnog kisika u ppm [10]. Na slici 12 prikazan je pribor za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi sa odgovarajućim uputama o radu.



Slika 12. Pribor za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare [11]

3.2.3. Kontrola fosfatnih iona u vodi

Ubrizgavanje fosfatnih iona u generatorima pare ima namjenu da spriječi stvaranje korozije. To se postiže tako da se stvaraju fosfati koji se vezuju s komponentama tvrdoće u vodi unutar brodskog generatora pare i tako sprječavaju da se prijanjaju na unutrašnjost generatora pare. Osim toga, fosfatni ioni služe formiranju zaštitnog sloja na površini čelika i održavanju potrebnog pH u vodi. Što je veća koncentracija ovih iona, to se postižu bolji učinci po tom pitanju. Ipak, s obzirom da je fosfatni ion svojevrstan amortizer za pH

vrijednost vode, njegova prevelika koncentracija može uzrokovati povećanje sveukupnih krutih tvari te potaknuti pojavu odnošenja ili tzv. "carry over" [10].

U niskom pH tretmanu vode, koncentracija fosfatnih iona u vodi unutar brodskih generatora pare direktno je proporcionalna pH vrijednosti te vode. Koncentracija fosfatnih iona od 10 do 20 ppm odgovara pH vrijednosti vode od 9,6 do 10,3 [10]. Mjerenje koncentracije fosfatnih iona vrši se tako da se u epruvetu filtrira 10 ml vode iz brodskog generatora pare i u nju doda 4 ml molibdenova reagensa nakon čega se epruveta začepi i promiješa. Zatim se uzorku doda žlica suhog kositrenog klorida pa se ponovno epruveta začepi i promiješa te pusti da odstoji do 5 minuta. Ukoliko uzorak sadrži fosfat, poprimit će svijetlo plavu boju. Potom se uzorak stavlja u fosfatni indikator koji bi na temelju usporedbe boja trebao pokazati kolika je koncentracija fosfatnih iona [12].

3.2.4. Kontrola kloridnih iona u vodi

Prilikom pojave previše kloridnih iona u vodi unutar brodskih generatora pare, uništava se zaštitni sloj na metalnoj površini što uzrokuje koroziju. Iz tog je razloga potrebno smanjiti koncentraciju kloridnih iona na što nižu razinu. Budući da u vodi unutar brodskog generatora pare ne postoji ništa s čime bi se kloridni ion mogao povezati, njegova koncentracija se smatra indeksom koji pokazuje koncentraciju vode unutar generatora pare. Ako se veza između otopljenih krutina i klorida unaprijed ustanovi, količina otopljene krutine može se procijeniti iz koncentracije kloridnih iona [10].

Osim toga, mjerenja koncentracije kloridnih iona mogu poslužiti kao vodič za odmuljavanje vode unutar generatora pare. K tome, količina 14 kloridnih iona kao i električna provodljivost važni su faktori u kontroli propuštanja kondenzatora. Najveća dopuštena granica kloridnih iona je 20 ppm u idealnim uvjetima rada [10]. Koncentraciju kloridnih iona moguće je izmjeriti na način da se uzme uzorak od 50 ml vode iz brodskog generatora pare u koji se doda 4 kapi fenolftaleina. U slučaju pojave roze boje uzorka, doda se sumporne kiseline dok ne nestane roze boje. Zatim se u uzorak doda puna kapaljka indikatora kalijeva kromata koja će dovesti do žute boje uzorka. Nakon toga se bireta napuni sa srebrovim nitratom. Pomoću birete uzorku se dodaje kap po kap srebrovog nitrata uz miješanje do pojave crvenkasto smeđe boje. Iz birete se očita količina isteklog srebrovog nitrata koja se pomnoži s 71 kako bi se dobila koncentracija kloridnih iona izraženih u ppm [12].

3.3. UZROK POGONSKIH PROBLEMA VODE GENERATORA PARE

Priprema i obrada napojne vode vrlo je bitna radi sprječavanja pogonskih problema koji mogu nastati na vodnoj strani ogrjevnih površina generatora pare. Kvaliteta kotlovske vode igra važnu ulogu prilikom određivanja ukupnog stupnja iskorištenja generatora pare. Zagađenost kotlovske vode vodi do raznih problema, uključujući koroziju, stvaranje kamenca i odnošenje. Da bi se problem otklonio iz korijena potrebno je razumjeti kemiju kotlovske vode i koliko zagađivača ona sadrži.

3.3.1. Korozija

Dok se osnovna korozija u brodskim generatorima pare javlja zbog reakcije metala sa kisikom, ostali faktori kao naprezanja, kisela stanja i specifična kemijska korozivna djelovanja mogu imati važnu ulogu i izazvati različite oblike razaranja [13]. Ova tema je opširnije obrađena i objašnjena u poglavlju 4. „KOROZIJA“.

3.3.2. Kamenac

Taloženje kamenca na ogrjevnim površinama generatora pare uzrokuje smanjenje prijelaza topline sa strane dimnih plinova na vodu i paru, zbog čega se smanjuje efikasnost rada, a ujedno raste toplinsko opterećenje materijala, što može vrlo brzo uzrokovati pregrijavanje materijala. Promjena njegove unutarnje strukture i puknuće cijevi [1].

Kamenac zapravo predstavlja naslagu minerala koja se prije svega sastoji od kalcijevih i magnezijevih karbonata. Nastaje grijanjem vode koja sadrži topive bikarbonatne soli. Te soli su toplinski nestabilne pa se razlažu na karbonate. Primjerice kalcijev karbonat se taloži na 65°C do 70°C [14]. Na slici 13 prikazana je naslaga kamenca u cijevi broskog generatora pare.



Slika 13. Talog kamenaca u cijevi generatora pare [15]

Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na stvaranje kamenca. To su [14]:

- velika privremena tvrdoća vode,
- povišena pH vrijednost (alkalnost) vode i
- povišena temperatura.

Moderni brodski generatori pare prenose više topline preko manje ogrjevnice površine i imaju tendenciju održavati tok. Prema tome, može se očekivati da će generatori pare s većim toplinskim tokom biti skloniji taloženju kamenca. Novije preporuke za tretman vode ističu toplinski tok i tlak kao dodatne čimbenike koji utječu na stvaranje kamenca. Problem nastanka kamenca najčešće karakterizira sustave u kojima se koristi tvrda voda i u sustavima u kojima se voda stalno nadopunjuje. Kamenac se prije svega uočava na površinama za prijenos topline, odnosno izmjenjivačima topline, ali se uočava i u zatvorenim sistemima grijanja [14].

Taloženje kamenca na parnom ventilu prikazano je na slici 3. Njegovo taloženje na navedenim površinama uzrokuje slabiji prijenos topline i gubitak učinkovitosti. Osim toga, s obzirom da njegovo taloženje nije ravnomjerno, ono uzrokuje stvaranje vrućih točki, uzburkanost vode i stvaranje buke u sistemu. K tome, naslage kamenca smanjuju protok vode i mogu uzrokovati oštećenje važnih dijelova generatora pare poput pumpe [14].

Najčešće se spominju sljedeće vrste kamenca koje nastaju u brodskim generatorima pare [14]:

- kalcijev karbonat (CaCO_3),
- magnezijev silikat (MgSiO_3),
- amorfni silicijev dioksid (SiO_2),
- kalcijev hidroksiapatit $\{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\}$ te
- željezov i bakrov oksid.

3.3.3. Odošenje

Dodatni pogonski problem do kojeg može doći u generatoru pare s vodne strane naziva se odošenje ili tzv. "carry over". To je zapravo pojava koncentriranja nečistoća u napojnoj vodi u obliku otopljenih soli i čvrstih čestica zbog isparavanja unutar generatora pare. Ako separacija nije dobra, odošenje kapljica vode s parom iz parnog bubnja može prouzročiti taloženje soli na cijevima pregrijača i lopaticama turbine. Valja naglasiti da pojava odošenja uvijek postoji u radu brodskih generatora pare, ali se razlikuje po intenzitetu. Ako je riječ o pojavi odošenja većeg intenziteta, može doći do variranja temperature pregrijanja što uzrokuje štetu na lopaticama turbine i stvara taloge na pregrijaču. Postoje dva načina na koji se ova pojava može spriječiti. Jedan je mehanički, a drugi kemijski način [1].

Mehanička konstrukcija brodskih generatora pare utječe na odošenje kao i razina vode u bubnju te pogonski uvjeti rada (radni tlak, kapacitet, dimenzije, izvedba spojeva silaznih i uzlaznih cijevi, cirkulacijski broj te efikasnost uređaja za separaciju pare). Razina vode u bubnju ima posebno veliki utjecaj na opasnost od povlačenja kapljica vode s izlaznom parom. Ova pojava ovisi i o položaju vode u bubnju, promjeni opterećenja te kvaliteti regulacije razine. Veća razina vode podrazumijeva veću opasnost od taloženja soli na cijevima pregrijača i lopaticama turbine. Što se tiče opterećenja, u proporcionalnom je odnosu s opasnosti od pojave odošenja. Naime, pri radu s višim opterećenjima, ta opasnost je veća. K tome, opasnost je veća i pri naglim promjenama opterećenja kao što je naglo povećanje potrošnje pare [9].

Kemijski faktori koji utječu na pojavu odošenja su sljedeći [1]:

- koncentracija soli,
- alkalnost i
- kemijska obrada vode.

Navedeni faktori predstavljaju uzročnike pjenjenja (zbog ulja, morske vode ili drugih organskih materija) i selektivnog odnošenja soli s parom (samo kod tlakova >100 bar). Pjenjenje se definira kao pojava stvaranja mjehurića na površini vode iz kojih se prilikom pucanja stvaraju sitne čestice koje para odnosi sa sobom. Ova pojava može biti uzrokovana sadržajem ulja, morske vode ili drugih organskih materija. Stoga se pojava pjenjenja u toku pogona brodskog generatora pare rješava otklanjanjem navedenih uzročnika. Nadalje, selektivno odnošenje soli s parom može uzrokovati svojstvo pare da otapa određene sastojke u vodi kao što su: natrijev sulfat, natrijev klorid, natrijev fosfat i natrijev hidroksid. Međutim, kako se ova pojava događa samo kod viših radnih tlakova, ona nije uobičajena za današnje brodske generatore pare [1].

4. KOROZIJA

4.1. OPĆENITO

Opće je poznato da korozija štetno djeluje na različite komponente eksploatacije u brodogradarstvu poput smanjenja brzine, povećanja utroška goriva i sl. Korozija može uzrokovati razne neželjene posljedice kao što su: zastoj postrojenja, gubitak proizvoda njegovim istjecanjem iz oštećenih spremnika, smanjenje iskoristivosti procesa. Osim materijalne štete, korozijska oštećenja mogu izazvati i ekološke probleme, ali i ljudske žrtve [16, 17]. Slika 14 nam prikazuje korozijom zahvaćeni generator pare.



Slika 14. Korozija generatora pare [18]

Korozija je proces nenamjernog, štetnog trošenja materijala uz kemijsku promjenu sastava. Korozija je kemijska ili elektrokemijska reakcija metala ili legura sa svojom okolinom. Korozija dolazi od latinske riječi „corrodere“, što znači nagristi [19].

S porastom temperature i većom agresivnošću medija ubrzava se proces korozije. Veća koncentracija mikroorganizama, produkata metabolizma i produkata raspada živih organizama u sirovoj vodi i morskoj vodi dovodi do ubrzanja procesa korozije [19].

Unutar generatora pare može nastati nekoliko oblika korozije, ali najčešća i ujedno najintenzivnija je tzv. pitting korozija zbog djelovanja slobodnog kisika u vodi. Takva korozija uzrokuje vrlo brzo lokalno stanjivanje materijala, a konačna je posljedica propuštanje radnog dijela generatora pare. Osim toga, produkti korozije se strujanjem odnose i talože na pojedinim dijelovima metalne površine, stvarajući taloge tvrdih oksidnih naslaga, koje povećavaju otpor prijenosu topline, što opet može uzrokovati pregrijavanje materijala cijevi i njihvo oštećenje [20].

Korozija smanjuje masu metala i njegovu upotrebnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Budući da su svi metali u određenim okolnostima podložni koroziji, nastaju u gospodarstvu znatni gubici. Korozija skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme i proizvoda, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje zastoje u radu, nesreće i nezgode, te smanjuje proizvodne učinke korodirane i s njom povezane opreme [20].

4.2. VRSTE KOROZIJE

Korozijske procese moguće je podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije. Kako se korozija javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, koristi se i podjela na koroziju metala i koroziju nemetala. Poseban fokus treba biti na korozijskom ponašanju metala budući da se oni danas najviše koriste u industriji strojarских konstrukcija. Može se reći da je korozija nemetala u svim medijima često slična koroziji metala u neelektrolitima jer nemetali, uglavnom, nisu električni vodiči pa ne mogu izravnom elektrokemijskom reakcijom prijeći u ione [21]. S obzirom na mehanizam djelovanja, korozija se dijeli na [22]:

- kemijsku (u neelektrolitima) i
- elektrokemijsku (u elektrolitima).

Nadalje, korozijski procesi mogu se razlikovati prema pojavnom obliku korozije pa tako ona može biti [22]:

- opća,
- površinska,
- lokalna,
- interkristalna.

Korozija u ovisnosti o agresivnom mediju može biti atmosferska (uzrokovana atmosferilijama i aerosagađenjima), u tlu (uzrokovana vodom, tlom i mineralnim tvarima iz tla) te u vodi i vodenim otopinama.

Posebne vrste korozije nastaju uz djelovanje mehaničkih, bioloških ili drugih štetnih utjecaja. A to su [20]:

- Napetosna korozija se javlja na materijalu u napetom stanju, tj. pri statičkim naprezanjima (izvana) i zaostalim (unutrašnjim) naprezanjima, ako ti mehanički utjecaji ubrzavaju korozijski proces.
- Zamorna korozija se javlja uz dinamička naprezanja materijala koji u korozivnoj sredini snižava granicu zamora.
- Tarna (abrazijska) korozija nastaje pri klizanju dvaju tijela koja su u relativno čvrstom zahvatu. Ona najčešće može nastati pri vibracijama i u uz translacijsko klizanje.
- Erozijska korozija se pojavljuje uz eroziju. Erozijska skida čvrste korozijske produkte s materijala i onemogućuje njihovo zaštitno djelovanje. Erozijska korozija redovito se zbiva u turbulentnoj struji tekućine, osobito u prisutnosti tvrdih čestica.
- Kavitacijska korozija nastaje uz kavitaciju u agresivnoj tekućini (na brodskim vijcima, rotorima crpki, na lopaticama vodenih turbina, na vodom hlađenoj strani cilindra dizel-motora itd.).
- Fotokemijska korozija nekih poliplasta, gume i organskih premaza djelovanjem ultraljubičastog svjetla.
- Biokorozija obrađuje koroziju uz biološke utjecaje, pojavljuje se u vodi, vlažnom tlu i atmosferi. Biokorozija se na metalima najčešće očituje kao mikrobiološka korozija koju ubrzavaju bakterije.

Osim navedenih podjela, korozija se razlikuje i s obzirom na eksploatacijske uvjete. Tako se primjerice korozija zbog mehaničkog naprezanja, vibracija i korozijskog zamora razlikuje od one nastale pod utjecajem lutajućih struja [20].

Kaustična korozija zapaža se u brodskim generatorima pare koji se pune slabo lužnatom vodom. Isparavanjem vode može se tada u mrtvim kutovima nagomilati koncentrirana lužina (NaOH), što izaziva kaustičnu krhkost, pojavu pukotina te u

konačnici može rezultirati eksplozijom s katastrofalnim posljedicama. Pojava ovakvog tipa korozije uglavnom je ograničena na visokotlačne kotlove s visokim toplinskim prijenosom. Prisutnost taloga poput kamenca i željezovog oksida mogu još više pogoršati posljedice kaustične korozije [23].

Kaustična korozija se može pojaviti u dva različita oblika [1]:

- kao međukristalna i
- kao kaustična udubljenja.

Međukristalna korozija nema vidljivih vanjskih znakova, a oštećenja materijala nastaju iznenadno, često s vrlo teškim posljedicama. Njih uzrokuju lužnate otopine visoke koncentracije, a najčešće se pojavljuju kao krti lom, bez ikakvih prethodno vidljivih znakova. Tek metalografskim ispitivanjem oštećenog uzorka može se otkriti pravi uzrok. Pukotine ne prodiru u kristale, već napreduju samo između njih, formirajući karakteristični međukristalni lom [1]. Uzroci međukristalnog loma su [1]:

- propuštanje vode iz generatora pare kroz razne pukotine materijala,
- oštećenja materijala pod djelovanjem natrijeve lužine sadržane u vodi unutar generatora pare,
- koncentrirano naprezanje materijala u području oštećenja.

Ti uzroci mogući su na mjestima uvaljivanja cijevi u ubanj ili komore i u drugim sličnim kapilarnim međuprostorima i mikroskopskim pukotinama gdje može prodrijeti voda iz generatora pare. Kad je kvaliteta vode u generatoru pare normalna, ne može nastati međukristalna kaustična korozija. Međutim, i kad je kvaliteta vode normalna, na takvim se mjestima može izlučiti natrijeva lužina u koncentraciji koja je dovoljna za kaustični napad. Ako barem jedan od spomenuta tri uvjeta za nastajanje kaustične međukristalne korozije nije zadovoljen, ona se neće dogoditi [1].

Stoga se može utvrditi da u modernijih konstrukcija generatora pare, gdje više nema uvaljivanih i zakovičnih spojeva, koji su pogodni za kaustičnu međukristalnu koroziju, postoje male mogućnosti za njezino nastajanje [1].

Kaustična korozija, s posljedicama u obliku površinskih nepravilnih udubljenja, potpuno je različita od opisane međukristalne korozije, a može se pojaviti na stijenkama cijevi, ispod raznih taloga. Ispod takvih taloga ili na pozicijama tzv. filmskog isparivanja iz vode se može izlučiti natrijeva lužina u povišenoj koncentraciji, koja zatim oštećuje zaštitni magnetitni sloj metala, nakon čega počinje intenzivno odnošenje materijala. Za

razliku od pitting korozije, ovdje su udubljenja plića, nepravilna i podjednako rasprostranjena na čitavoj napadnutoj površini. Takav oblik korozije teško nastaje kada se provodi pravilan program obrade vode, kada su unutarnje površine cijevi čiste i kada su dobri uvjeti cirkulacije unutar generatora pare [1].

Kiselinska korozija unutarnjih stijenki uzrokuje intenzivno stanjivanje materijala, uz izrazitu hrapavost površine. U normalnom radu generatora pare nema uvjeta za njezino nastajanje, a može nastati kao posljedica loše provedenog kemijskog čišćenja ili nekog drugog poremećaja. Naročito, zbog eventualnog zagađenja povratnog kondenzata, što može prouzročiti smanjenje alkalnosti vode unutar generatora pare [1].

Vodikova korozija je pojava koja se normalno javlja na brodskim generatorima pare jer nastaje kod radnih tlakova većih od 120 bara [1].

Korozijska oštećenja cijevnih površina s vanjske strane ovise ponajprije o vrsti odnosno sastavu goriva koje se koristi. Tu se podrazumijeva korozija zbog sumporne kiseline na nižetemperaturnim dijelovima i korozija na visokotemperaturnim dijelovima, koja je uzrokovana spojevima teških metala u sastavu pepela korištenog goriva [1].

Kisik kao jedan od značajnijih uzročnika korozije, djeluje mehanizmom smanjenja vlastite koncentracije u otvorenom ciklusu s povećanjem temperature. Koncentracija kisika u hladnoj vodi iznosi do 9 ppm. Njegovo smanjenje s povećanjem temperature dovoljno je da uzrokuje koroziju u sistemu brodskih generatora pare koja dovodi do katastrofalnog propadanja postrojenja. Proces korozije prouzročene djelovanjem kisika može se prikazati u obliku sljedeće elektrokemijske reakcije na [23]:

- anodi: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$;
- katodi: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH}^-)$.

Na stupnju ove vrste korozije prouzročene kisikom utječu sljedeće varijable:

- pH,
- temperatura i
- koncentracija kisika.

Kako razina temperature i/ili kisika raste, ubrzava se stupanj korozije. Kisikova korozija i pH su recipročno povezani sa stupnjem korozije. Zbog toga se alkalno stanje održava u sustavu kotla. Kisik reagira s željezom i daje hrđu (Fe_2O_3) koja neće štititi metal od daljnjih napada i metal će se naposljetku raspasti: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ [23].

Plin koji se najčešće povezuje s korozijom kondenzata je ugljikov dioksid (CO_2). U nešto manjim količinama može ga se pronaći u otopinama u slobodnom obliku. U znatno većim količinama može ga se pronaći nakon toplinskog raspada bikarbonata i u prisutnosti karbonatne alkalnosti u napojnoj vodi brodskih generatora pare [23].

Pod određenom temperaturom i tlakom u brodskom generatoru pare doći će do sljedećih reakcija [23]:

- $\text{Ca/Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca/MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Ca/MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$.

Oslobodeni CO_2 iz obje reakcije prenosi se parom i otapa s kondenzatom formirajući karbonatnu kiselinu H_2CO_3 . Pošto je kondenzirana voda veoma čista i najmanja količina karbonatne kiseline može značajno smanjiti pH kondenzata te uvelike povećati korozivnost. Tek mala koncentracija od 1 ppm ugljikovog dioksida (CO_2) u pari može smanjiti pH kondenzata od vrijednosti 7,0 na vrijednost 5,5 kada dolazi do brze korozije čelika [23].

Amonijakova korozija najčešće se pojavljuje u sustavima s komponentama izrađenim od bakra i njegovih legura kao što su: kondenzatori i cjevovodi kondenzata. Ova vrsta korozije najagresivnija je kad je pH vrijednost vode brodskih generatora pare ispod 8,5 ili viša od 9,2 [23]. Amonijak najviše nagriza bakar i njegove legure u prisutnosti kisika, kao što je prikazano sljedećim kemijskim formulama [23]:

- $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$;
- $\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4 + 2\text{OH}^-$.

Naime, kisik reagira s bakrom i tvori bakrov oksid na metalu koju pak može brzo otopiti amonijak. Ova reakcija će proizvesti otopinu bakrovog tetra amina i uzrokovati brzo propadanje metala.

4.2.1. Točkasta (Pitting) korozija

Važno je istaknuti da se u brodskim generatorima pare može pojaviti više oblika korozije, ali se najčešće javlja točkasta ili tzv. pitting korozija. Osim toga, ova vrsta korozije je najintenzivnija zbog djelovanja slobodnog kisika u vodi. Do pittinga ili točkaste korozije općenito dolazi u jednoj točki na mjestima gdje je zaštitna oksidna kora probušena

zbog djelovanja elektrokemijskog procesa izazvanog djelovanjem galvanskih elemenata. Vodovodne i plinske cijevi, limovi i sve konstrukcije s tankim stjenkama su mjesta na kojima se najčešće javlja točkasta korozija. Jedna od značajnijih posljedica ove vrste korozije je vrlo brzo lokalno stanjivanje materijala što u konačnici može dovesti do propuštanja vode u prostor ložišta. K tome, stvaraju se talozi tvrdih oksidnih naslaga koje povećavaju otpor prijenosu topline. Sve to naposljetku može uzrokovati pregrijavanje i oštećenje cijevi. Pitting korozija, koja je prikazana na slici 15, naziva se još i rupičasta ili kisikova korozija.



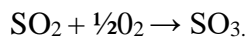
Slika 15. Točkasta (pitting) korozija u cijevi generatora pare [24]

U osnovi, svi oblici korozije koji se pojavljuju na dijelovima generatora pare pod tlakom nastaju zbog reakcije metala s kisikom, ali pod specifičnim uvjetima koji ubrzavaju taj proces, kao što su povišena temperatura, naprezanje, pH vrijednost i utjecaj različitih kemijskih spojeva. Uvijek je posljedica degradacija materijala [1].

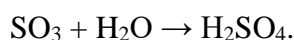
4.2.2. Niskotemperaturna korozija

Niskotemperaturna korozija se još naziva i korozija sumpornom kiselinom. U eksploataciji kotla intenzivni korozijski proces može izazvati sumporna kiselina koja nastaje kada temperatura metala pojedinih komponenti kotla (zagrijač napojne vode, zagrijač zraka) padne ispod točke rosišta sumporne kiseline iz dimnih plinova [25].

Temperatura pri kojoj sumporna kiselina počinje da kondenzira varira od 116°C do 166°C ili više, zavisno od koncentracije SO₃ i vodene pare. Hlađenjem dimnih plinova nastaje djelomična oksidacija SO₂, koji nastaje iz sumpora pri sagorijevanju goriva, u SO₃ [25]:



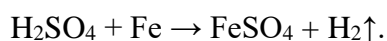
Ovo je vrlo spor proces, ali ga katalitički ubrzavaju razni oksidi, naročito V₂O₅ (vanadij pentoksid). U temperaturnom intervalu od 450°C do 550°C i pri viškom zraka, stupanj pretvorbe SO₂ u SO₃ je najveći. Ispod 450°C, SO₃ sa vodenom parom počinje graditi sumpornu kiselinu [25]:



Izvori vlage pare u dimnim plinovima mogu biti [25]:

- sam loživi plin,
- proces izgaranja,
- propuštanje kotlovskih cijevi,
- vlaga iz puhala gareži.

Pri lokalnom hlađenju, metalne površine dostižu točku rosišta sumporne kiseline, ista se kondenzira i pri daljem hlađenju ublažuje. Kondenzirana kiselina izaziva intenzivnu koroziju metala prema reakciji [25]:



Poseban oblik korozijskog razaranja sumpornom kiselinom nastaje pri hlađenju kotla tokom zaustavljanja. Kada temperatura snopa cijevi koje su prekrivene kiselim sumpornim naslagama padne ispod točke rosišta, kondenzirana vlaga u kombinaciji sa sumpornim naslagama snižava pH nastalog taloga i izaziva intenzivno korozijsko razaranje [25].

4.2.3. Visokotemperaturna korozija

Kemijska korozija ili visokotemperaturna korozija, je ubrzani oblik korozije u kojemu taline soli formiraju film na površini metala koji topi, uništava ili probija normalni zaštitni oksidni sloj. Takve taline obično tvore spojevi sumpora, natrija i vanadija. U teškim gorivima oni su sadržani u slijedećim količinama [26]:

- natrij do 100 mg/kg,
- vanadij do 350 mg/kg,
- sumpor do 3,5% masenog udjela.

Količina sumpora u gorivu direktno podliježe regulativi zemlje u kojoj se brod nalazi [26]. Tijekom procesa izgaranja nečistoće, sumpor, natrij i vanadij tale se ili isparavaju, te se zatim talože na metalnim dijelovima pri temperaturama ispod temperature kondenzacije pojedinog elementa.

Visokotemperaturnu koroziju u pravilu pokreće sumpor, a među produktima izgaranja, on je obično prisutan kao natrijev sulfat (Na_2SO_4), te pri visokim temperaturama disocira. U tipičnoj kemijskoj reakciji, rastaljeni natrijev sulfat (Na_2SO_4) napada zaštitni oksidni sloj metala, probija ga i dovodi do njegovog trošenja. Natrijev sulfat (Na_2SO_4) inducira korozijski napad koji uključuje proboj taline i sulfidaciju.

Vanadij, također kao nečistoća u teškom gorivu, uzrokuje korozijske probleme zbog formiranja vanadijevog pentoksida (V_2O_5) koji ima talište na 670°C . Problem nastaje ako je prisutan natrij, jer neki oksidi na bazi vanadija i natrija imaju još nižu temperaturu tališta, npr. natrij-vanadij-vanadat (engl. „*Sodium vanadic vanadate*”) , ima talište na 535°C [26].

Ovo pokazuje da se oslobađanje atoma kisika odvija u trenutku taloženja što dovodi do napada kisika na metalnu površinu. Talina, formirana na ovakav način, probija zaštitni sloj oksida na površini metala, čineći osnovni metal jako ranjivim na kemijsku koroziju.

4.3. POJAVA KOROZIJE U BRODSKIM GENERATORIMA PARE

Postoji nekoliko faktora koji se mogu smatrati uzročnicima korozije. Glavni uzročnici tog procesa su [14]:

- atmosferski uzročnici poput vlage, morske atmosfere, kemijskih plinova te ostali sastojci zraka;
- ispušni plinovi i čestice iz motora koje sadrže kemijski aktivne tvari poput bromovodične kiseline, olovnih halogenida, ugljične kiseline, sulfitne kiseline i sl.;
- nepropisna termička obrada aluminijevih legura;
- nedovoljna i nepropisna zaštita premazima;
- nedovoljno i nepropisno čišćenje metalnih dijelova;
- primjena vode za pranje koja sadrži nedozvoljenu količinu klorida;

- nepravilno spajanje različitih metala zbog čega se uspostavljaju galvanski elementi;

S obzirom na mehanizam djelovanja, uzročnici korozije mogu biti [14]:

- fizikalni poput temperature, svjetlosti te mehaničkog djelovanja;
- kemijski kao što su primjerice kisik iz zraka, vlaga, kiselina, soli i drugi kemijski agensi koji mogu doći u kontakt s materijalom;
- elektrokemijski, odnosno svi kemijski uzročnici kod kojih dolaze do nastajanja galvanskih mikroelemenata u prisutnosti vodenih otopina elektrolita;
- biološki poput mikroorganizama, gljivica, plijesni, algi, insekata, glodavaca i dr.;
- kompleksni koji su uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih faktora koji nisu od velike važnosti.

Najčešći uzročnici korozije u brodskim generatorima pare su kisik, prevelika alkalnost (uzrokuje kaustičnu koroziju), prisutnost ugljikovog dioksida i karbonatne kiseline (uzrokuje koroziju kondenzata) i amonijak (uzrokuje amonijakovu koroziju) [10].

4.4. NAČINI SPRJEČAVANJA KOROZIJE

Kako bi se izbjegla pojava korozije u brodskim generatorima pare, potrebno je ukloniti uzroke koji pogoduju njenom nastajanju [14]. Tako se primjerice kisikova ili pitting korozija, koja se najčešće javlja u brodskim generatorima pare, može suzbiti na sljedeća tri načina [14]:

- smanjivanjem razine kisika u što većoj mjeri koristeći mehanička sredstva koja podrazumijevaju otplinjavanje i/ili razumno grijanje zajedno s dobrim napojnim sustavom;
- konstantnim osiguravanjem adekvatne i kontrolirane alkalne rezerve u vodi unutar brodskih generatora pare;
- primjenom i održavanjem adekvatne rezerve kemijskih sredstava za uklanjanje kisika.

Općenito se metode suzbijanja korozije kod brodskih generatora pare mogu podijeliti na: metode fizičkog otklanjanja kisika, metode otplinjavanja, metode kemijskog suzbijanja kisika, metode kontroliranja pH vrijednosti vode i metode suzbijanja korozije

korištenjem neutralizirajućih amina. Nešto suvremenija metoda otkrivanja korozije koja se može kombinirati s navedenim metodama suzbijanja korozije uključuje uporabu svjetlovodne tehnologije [14].

4.4.1. Fizičko otklanjanje kisika

Grijanje kao metoda fizičkog otklanjanja kisika podrazumijeva zagrijavanje napojne vode do temperature na kojoj voda ima najmanju sposobnost da sadrži slobodni kisik. Ta se temperatura naziva temperatura zasićenja koja na brodovima iznosi od 100 do 130°C. Metoda fizičkog otklanjanja kisika također se može primijeniti i pomoću vruće kondenzirane vode te postavljanjem odgovarajuće opreme za uštrcavanje pare u napojnom tanku. Međutim, treba biti oprezan kada se napojna voda grije na temperaturama većim od 90°C jer bi moglo doći do pojave kavitacije na rotoru napojne pumpe. Do ove pojave dolazi zbog smanjenja tlaka na usisnoj strani rotora što uzrokuje ključanje vode i formiranje parnih mjehurića. Svako sljedeće stvaranje ovih parnih mjehurića može biti tako energično da može uništiti metalnu površinu. Oni pucaju u području većeg tlaka na rotoru. Ovaj problem može vrlo brzo postati sve ozbiljniji te dovesti do propadanja rotora u samo nekoliko sati rada [14].

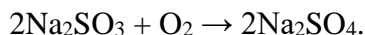
4.4.2. Kemijsko otklanjanje kisika

Kako bi postigli adekvatan udio slobodnog kisika u napojnoj vodi za normalan i trajan pogon brodskih generatora pare, potrebno je kemijski suzbiti ostatke kisika preostalih nakon procesa termičkog otplinjavanja. Postoje različite vrste kemijskih odstranjivača kisika [14]. Odabir odgovarajućeg odstranjivača ovisi o sljedećim čimbenicima [14]:

- prisustvu količine kisika,
- riziku,
- izvedbi napojnog sustava,
- ekonomičnosti i
- svim posebnim ograničenjima koja zahtijevaju brodski generatori pare.

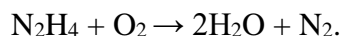
Najčešće se upotrebljavaju natrijev sulfit, hidrazin i karbohidrazid (eliminoks). Natrijev sulfit (Na_2SO_3) se naširoko upotrebljava kao odstranjivač kisika, a obično se

koristi kod radnih tlakova do 62 bara. Kod viših tlakova natrijev sulfit može prouzročiti štetu. Naime, produkti raspada kao što su H_2S i SO_2 mogu ugroziti čistoću pare [14]. Natrijev sulfit reagira s kisikom i daje natrijev sulfat, kao što je prikazano u obliku sljedeće kemijske reakcije [14]:

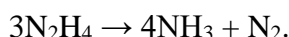


Natrijev sulfit ima ulogu katalizatora, on djeluje na način da ubrzava reakciju kisika i sulfita i time daje bolji stupanj zaštite napojnim cijevima. Razlog tome je što se takvo djelovanje natrijeva sulfita događa prije nego što voda uđe u brodski generator pare. Brzina reakcije povezana je s pH vrijednošću napojne vode koja bi trebala biti između 8,0 i 9,5 [14].

Zadatak hidrazina (N_2H_4) je suzbijanje slobodnog kisika iz vode, deoksidiranje metalnih oksida i povećanje pH vrijednosti vode. Hidrazin ne povećava sadržaj otopljenih krutina u vodi unutar brodskih generatora pare kao natrijev sulfit. Do reakcije u kojoj hidrazin reducira slobodni kisik u napojnoj vodi ne može doći ako temperatura vode nije visoka (130°C i više). Naime, hidrazin je veoma promjenjiv i mora se ubrizgati što ranije u napojni sustav [14]. U nastavku je prikazana reakcija hidrazina s otopljenim kisikom [14]:



Višak hidrazina raspada se u amonijak i dušik. Amonijak nije štetan jer može pružiti pogodno alkalno stanje u pari i u sustavu kondenzata. Također, ni dušik nije štetan jer je inertan plin [14]. Reakcija raspada hidrazina može se prikazati u obliku sljedeće kemijske reakcije [14]:



Važno je istaknuti da je hidrazin vrlo riskantna kemikalija te zahtjeva određene mjere opreza pri rukovanju s njime. Vrijednosti hidrazina trebale bi se kretati u granicama od 0,03 do 0,10 ppm [14].

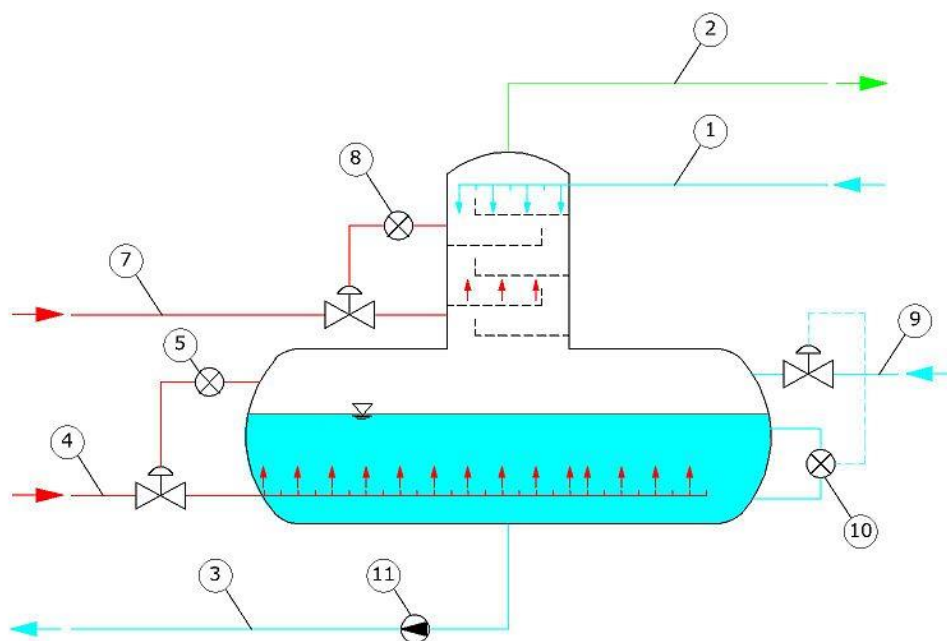
Karbohidrazid (eliminoks) je kombinirani oblik hidrazina, odnosno tekući suzbijač kisika koji se koristi u napojnoj vodi i sustavu kondenzata. Prednost karbohidrazida u odnosu na hidrazin jest bolja učinkovitost i stabilnost na sobnoj temperaturi. Karbohidrazid se može koristiti kao čistač kisika pri niskim (65°C) i visokim (230°C) temperaturama. Može se primijeniti kod brodskih generatora pare do 170 bara. Reakcija karbohidrazida s kisikom može se prikazati u obliku sljedeće kemijske formule:



Valja istaknuti da karbohidrazid nije koristan u pretretmanima na novim postrojenjima i u periodima kad je brodski generator pare prazan. S druge strane, najkorisniji je tamo gdje dolazi do brze kisikove korozije i tamo gdje produkti korozije mogu dovesti do brzog pregrijavanja i propadanja cijevi. Doziranje eliminoksa, odnosno karbohidrazida, ovisi o količini slobodnog kisika u napojnoj vodi. Može se koristiti u čistom obliku ili se može razrijediti na odgovarajući način. Kao kod većine spomenutih kemijskih metoda suzbijanja kamenca i korozije, i kod ove metode potrebno je oprezno rukovanje, odnosno treba izbjegavati udisanje pare karbohidrazida te kontakt s očima i kožom [23].

4.4.3. Otplinjavanje

Metode otplinjavanja uključuju proces suzbijanja otopljenih plinova do vrlo niskih nivoa u svrhu povećanja zaštite od korozije, posebice u sustavu visokotlačnog broskog generatora pare [1]. Ove metode zaštite od korozije zasnovane su na činjenici prema kojoj svi slobodni otopljeni plinovi postaju netopljivi kad temperatura voda poraste to točke zasićenja. U praksi se ovaj efekt postiže miješanjem i raspršivanjem vode na male kapljice te izbacivanjem otopljenih plinova u atmosferu. Tragove otopljenog kisika koji su ostali nakon otplinjavanja nužno je odstraniti kemijskim tretmanom. Potreba za postavljanjem mehaničkog otplinjača ovisi o opterećenju postrojenja i postotku vraćenog kondenzata [14]. Slika 16 prikazuje otplinjač sa spremnikom napojne vode.



Slika 16. Prikaz otplinjača sa spremnikom napojne vode [27]

Dijelovi otplinjača su sljedeći [27]:

- voda iz kondenzatora (1),
- odušnik - odvod kisika (2),
- izlaz napojne vode (3),
- para za grijanje (4),
- termostatski (regulator temperature) (5),
- para za otplinjavanje (6),
- presostat (regulator tlaka) (7),
- nadopuna vode (8),
- nivokazno staklo (9) i
- napojna pumpa (10).

Loše otplinjavanje je rezultat mehaničkog kvara ili problema s kontrolom protoka kao što su [14]:

- neodgovarajuće ili ograničeno otplinjavanje,
- neodgovarajući protok pare ili oscilirajući tlak pare,

- slabija protočnost napojne vode,
- odstupanje protočnosti napojne vode od specifikacija,
- začepljenost, lom ili nedostatak mlaznica i sl.

4.4.4. Metoda kontrole pH vrijednosti

U nisko i srednjetačnim generatorima pare važno je održavati određen nivo slobodnih OH iona kako bi se spriječila korozija čelika. Preporučani nivo slobodnih OH iona ovisi o tlaku brodskog generatora pare i toplinskom toku. U visokotlačnim generatorima pare gdje postoji rizik od kaustične korozije često se koristi koordinirani ili podudarni program kontrole fosfata [14].

Ova kontrolna metoda temelji se na hidrolizi trinatrijevog fosfata i dinatrijevog hidrogenfosfata u vodi unutar brodskih generatora pare, kao što je prikazano u obliku sljedećih kemijskih formula [14]:

- $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH};$
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

U slučaju da pH vode nije u graničnim vrijednostima, sustav napojne vode bit će korodiran i produkti korozije će ući u brodski generator pare i pri tome formirati kamenac i mulj u kotlu. Kontroliranje pH vrijednosti napojne vode jedna je od najvažnijih stavki prilikom održavanja brodskih generatora pare. Što je pH vrijednost vode veća, to je voda otpornija na koroziju, dok legure bakra postaju manje otporne na koroziju. Zbog toga se pH vrijednost vode mora održavati između 8 i 9. U vodi visoke temperature poput kotlovske vode, odnosno vode unutar brodskog generatora pare, korozija čelika svedena je na minimum kad pH vrijednost te vode iznosi 12. Međutim, ako se prosjek pH vrijednosti vode unutar brodskih generatora pare konstantno održava na 12, lokalna koncentracija u graničnim tankim prevlakama vrućih dijelova postaje prekomjerna, a rezultat toga je povećanje korozije čelika. Što je veći stupanj evaporacije i tlaka vode, to gornja granica pH vrijednosti vode unutar brodskih generatora pare treba biti manja (<12) [14].

Cilj metode kontroliranja fosfata je održavanje željene pH vrijednosti vode brodskih generatora pare bez prisutnosti slobodnih OH iona. To se može postići ako se omjer pH vrijednosti i koncentracije fosfata u vodi unutar brodskih generatora pare održava u omjeru manjem od 3:1 koji je karakterističan za ekvivalentnu stehiometrijsku otopinu Na_3PO_4 . Poželjno je koristiti mješavinu trinatrijevog i dinatrijevog fosfata kako bi

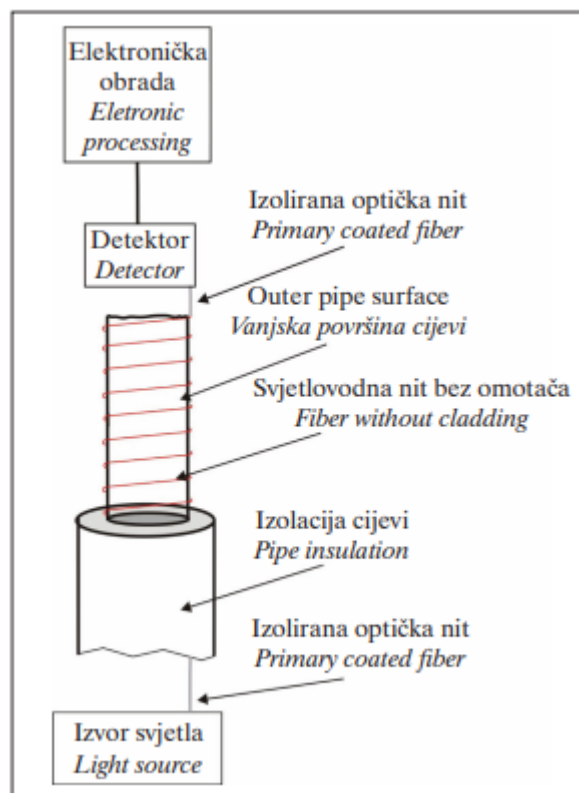
se osiguralo odsustvo slobodnih OH iona. AVT metoda (eng. all volatile treatment) uključuje korištenje potpuno promjenjivih kemikalija bez krutina kao što su hidrazin, eliminoks i neutralizirani amini kako bi se održala pH vrijednost broskog generatora pare na nivou dovoljno visokom da suzbija koroziju. Smatra se da su svi čelični sustavi pod kontrolom ako im je pH vrijednost od 9,2 do 9,6, dok su bakrovi sustavi pod kontrolom ako im je pH vrijednost od 8,8 do 9,2. Ukoliko dođe do zagađenosti, postoji mogućnost da se dramatično smanji pH vrijednost vode broskog generatora pare. Visoka količina silicija može biti opasna pri korištenju ove metode jer nema slobodnih OH iona koji bi se povezali sa silicijem [14].

4.4.5. Korištenje svjetlovodne tehnologije

Jedna od novijih metoda otkrivanja korozije uključuje uporabu svjetlovodne tehnologije za otkrivanje korozijskog procesa na nepristupačnim mjestima koja ne mogu biti nadzirana na uobičajen način. Autori jednog recentnijeg istraživanja predložili su sustav nadziranja i ranog otkrivanja korozije na površini izoliranih cijevi pomoću optičkih senzora kako bi se pravovremeno reagiralo [28]. Optički senzori otporni su na elektromagnetske smetnje pa mogu biti korišteni u broskoj strojarnici, u blizini pumpi, motora i generatora. Izrađeni su bez metalnih dijelova te su u potpunosti sigurni. Dodatne prednosti optičkih senzora su: mogućnost nadzora u realnom vremenu, njihova mala veličina, stabilnost, daljinski pristup i velik dinamički raspon [29].

Najjednostavniji oblik svjetlovodnog senzora sastoji se od izvora svjetlosti, optičkih niti, osjetilnog elementa i detektora. Što se tiče izvora svjetla, on se razlikuje ovisno o prirodi senzora. Naime, izvor može biti širokopolasna svjetleća dioda ili laser [29].

Intrinzični senzor je vrsta senzora kod kojega je svjetlovodna nit osjetilni element. Upravo korištenje ovakvog senzora može poslužiti za nadziranje procesa korozije u cjevovodu [29]. Slika 17 prikazuje optički senzor za praćenje korozije.



Slika 17. Prikaz optičkog senzora za praćenje korozije generatora pare [28]

Optički senzor za praćenje korozije. Na dijelu optičke niti koji se koristi kao osjetni element za otkrivanje korozije skinut je plašt oko njene jezgre. Gubitak potpune unutrašnje refleksije predstavlja osnovu rasprostiranja svjetla kroz optičke niti. Promjena protoka svjetlosti prema detektoru svojevrsan je detektor za porast stupnja korozije. Iz navedenog se može zaključiti da se ovom metodom može poboljšati ekonomičnost broda te smanjiti ili izbjeći značajni troškovi uzrokovani korozijom. Naime, podaci dobiveni od optičkog senzora omogućuju poboljšano održavanje i podizanje razine sigurnosti broda [28].

4.4.6. Korištenje neutralizirajućih amina

Kako bi se spriječila korozija kondenzata prouzrokovana prisutnošću ugljikovog dioksida i karbonatne kiseline, potrebno je mehanički i kemijski ukloniti kisik iz napojne vode te provesti predtretman vode. Osim toga, nužno je provesti djelotvoran program kemijskog tretmana da bi se posebno zaštitio sustav kondenzata. Kemikalije inhibitora korozije bazirane su na aminima. Dakle, tretman kondenzata podrazumijeva korištenje tekućine koja sadrži neutralizirajuće amine. Ovaj tretman se koristi u sustavima pare i

parnog kondenzata do 165 bara, a maksimalna dopuštena koncentracija amina u pari iznosi 25 ppm [14].

Neutralizirajući amini su alkalni spojevi koji isparavaju s parom. Općenito se mogu prikazati u obliku osnovne formule RNH_2 , gdje R označava organske molekule. Kada se primjene u napojnoj vodi ili kad uđu direktno u bubanj generatora pare, neutralizirajući amini isparavaju i prelaze u sustav pare te se kondenziraju s kondenziranom vodom. Reagiraju s karbonatnom kiselinom u kondenziranoj vodi i formiraju alkalni amin karbonat [14]. Ispravan odabir inhibitora korozije ovisi o sustavu kotla, uvjetima rada i sastavu napojne vode. Neutralizirajući amini generalno bolje djeluju ako je prisutna niska alkalnost vode unutar brodskih generatora pare i napojne vode te dobra kontrola kisika. Inhibitori koji osiguravaju zaštitni sloj često pružaju bolju zaštitu napojnoj i vodi unutar generatora pare i s visokom alkalnošću ili sustavima koji rade naizmjenično. Kako god, u nekim slučajevima traži se kombinacija istaknutih metoda [14]. Doziranje neutralizirajućih amina ovisi o ugljičnom dioksidu u kondenzatu te se mora učestalo ubrizgavati kada je potrebno održavati pH kondenzata između 8,5 i 9,5. Tretman kondenzata može se koristiti naizmjenično ili neprekidno u napojnoj vodi. K tome, ovaj tretman se ne smije provoditi na površini vruće vode u tanku napojne vode, već se koristi ispod površine vode [14].

5. ZAKLJUČAK

Zajedno s modernim dizajnom, konstrukcijom, iskorištavanjem i normama sigurnosti broda, zaštita od korozije je postala izazovan zadatak. Kontrola korozije suvremenih brodova pored mjera zaštite od korozije zahtijeva kombinaciju primjene suvremenih metoda i mjera otkrivanja. Zaštitu od korozije treba započeti dizajnom i gradnjom broda te održavanjem tijekom eksploatacije broda. Visoka ulaganja u kontrolu korozije na suvremenim brodovima se poduzimaju od strane brodovlasnika kako bi se izbjegli zastoji i visoki troškovi zastoja broda koji iz toga proizlaze. Premda mali dio broda, sustav cjevovoda, koji se koristi za protok pare, zahtijeva značajnu pažnju zbog vrlo agresivne okoline u kojoj se cijevi nalaze i kritičnosti tih dijelova na sigurnost broda. Pregled cijevi i njihovo održavanje nije uvijek jednostavno zbog njihove nepristupačnosti i izolacije. Predlaže se upotreba sustava nadziranja korozije u realnom vremenu upotrebom svjetlovodne tehnologije za otkrivanje korozijskog procesa na takvim nepristupačnim mjestima koja ne mogu bit nadzirana na uobičajen način. Optički senzori su izrađeni bez metalnih dijelova i bezuvjetno sigurni, također su imuni na elektromagnetske smetnje te mogu biti korišteni u brodskoj strojarnici, u blizini pumpi, motora i generatora. Porast stupnja korozije očitovat će se u promjeni protoka svjetlosti prema detektoru. Takva inovativna tehnika nadzora omogućit će poboljšano održavanje i podizanje razine sigurnosti broda.

LITERATURA

- [1] Prelec, Z.: *Brodski generatori pare*, Rijeka, studeni 1988.
- [2] Martinović, D.: *Strojarski priručnik za časnike palube*, Rijeka, 2005.
- [3] http://www.wikiwand.com/hr/Generator_pare, (pristupljeno 4.5.2018.).
- [4] <http://www.steamesteem.com/?boilers/prudhon-capus-boiler.html>, (pristupljeno 5.5.2018.).
- [5] <http://www.langemachinery.com/upfile/MBOI/DBoiler1.jpg>, (pristupljeno 11.5.2018.).
- [6] <https://drive.google.com/file/d/1yzKklXm5Iwf9rU1Jc9NnsgCFyIOjGKWG/view>, (pristupljeno 26.5.2018.).
- [7] https://hr.wikipedia.org/wiki/Vatrocijevni_kotao, (pristupljeno 1.6.2018.).
- [8] https://hr.wikipedia.org/wiki/Vodocijevni_kotao, (pristupljeno 1.6.2018.).
- [9] http://www.pfri.uniri.hr/~bernecic/literatura/PPO_BS_BGP/BGP_literatura_PPO.pdf, (pristupljeno 3.6.2018.).
- [10] ...: *Boiler instruction and maintenance manual for Samsung heavy industries co., ltd.*, Mitsubishi heavy industries, Nagasaki, 2004.
- [11] <https://biotechnologysolutions.com/pt/product/k-7540/>, (pristupljeno 3.6.2018.).
- [12] ...: *Water treatment: Testing methods*, Vecom Group&Unimarine Group, Version 2, Chapter 10, 11-35.
- [13] <https://www.lenntech.com/applications/process/boiler/corrosion.htm>, (pristupljeno 5.6.2018.).
- [14] ...: *Technical support manual: Scalling and Corrosion*, Nalfleet.
- [15] <https://en.wikipedia.org/wiki/Limescale#/media/File:Limescale-in-pipe.jpg>, (pristupljeno 12.6.2018.).
- [16] Esih, I.: *Osnove površinske zaštite*, Zagreb, 2003.
- [17] Juraga, I.; Stojanović, I.; Noršić, T.: *Zaštita brodskoga trupa i korozije i obraštanja*, 2007.
- [18] <https://thermodyneboilersblog.wordpress.com/2018/04/24/boiler-corrosion-and-causes-of-boiler-corrosion/>, (pristupljeno 16.6.2018.).
- [19] https://drive.google.com/file/d/12k2F0kWrtdcEJEZWkgu9hyTb8_eEj2m/view, (pristupljeno 8.7.2018.).
- [20] Gulišija, Z.; Lačnjevac, Č.: *Korozija i zaštita materijala*, Beograd, 2012.

- [21] Levanić, T.: *Metode zaštite od korozije*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [22] Čovo, P.: *Održavanje broda (nastavni materijal)*, Sveučilite u Zadru, Pomorski odjel, Zadar, 2007.
- [23] ...: *Instructional manual for Pronav ship management inc.*, Nalco, Tokyo, 2004.
- [24] <https://insights.globalspec.com/article/1921/proper-power-plant-layups-are-critical-to-reliability>, (pristupljeno 10.7.2018.).
- [25] <http://divk.inovacionicentar.rs/ivk/pdf/096-IVK2-2007-BO.pdf>, (pristupljeno 10.7.2018.).
- [26] ...: *International Standard ISO 8217 Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels; 4th edition*, ISO, 2010.
- [27] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Otplinja%C4%8D>, (pristupljeno 13.7.2018.).
- [28] Ivče, R.; Jurdana, I.; Šabalja, Đ.: *Mogućnost nadzora korozijskog procesa na brodskom cjevovodu pare uporabom svjetlovodne tehnologije*, Scientific Journal of Maritime Research, 2013.
- [29] Lopez-Higuera, J. M.: *The Handbook of Optical Fibre Sensing Technology*, John Wiley & Sons, 2002.
- [30] <https://drive.google.com/file/d/1D4f9iUyNQXKQ436OG6xrf3bwimKYgRsu/view>, (pristupljeno 20.7.2018.).
- [31] <https://www.marineinsight.com/tech/boiler/understanding-boiler-feed-water-contamination/>, (pristupljeno 3.8.2018.).
- [32] Hrgović, D.: *Tehnički materijali 2*, Zagreb, 1991.
- [33] Šestan, A.: *Tehnologija materijala i obrade*, Rijeka, 1998.
- [34] Gospić, F.: *Kvaliteta i analiza vode brodskih generatora pare*, Završni rad, Sveučilište u Zadru, Pomorski odjel-BrodostrojarSKI odsjek, Zadar, 2016.
- [35] <https://www.youtube.com/watch?v=is5wdVgPOkI>, (pristupljeno 8.8.2018.).

POPIS SLIKA

Slika 1. Moderni generator pare tvrtke „Hurst“ [3].....	2
Slika 2. Škotski kotao [3]	3
Slika 3. Generator pare tvrtke „Capus“ [4]	3
Slika 4. Sekcijski generator pare tvrtke „Babcock & Wilcox“ [3].....	4
Slika 5. Generator pare tvrtke „Yarrow“ [3]	4
Slika 6. Generator pare „D“ izvedbe [5]	5
Slika 7. Vrste cirkulacije vode generatora pare [6]	6
Slika 8. Vrste ventilacije generatora pare [6]	7
Slika 9. “Cornwall“ cilindrični vatrocijevni generator pare [7]	8
Slika 10. Shema vodocijevnog generatora pare [8].....	9
Slika 11. Toplinska shema generatora pare [6]	10
Slika 12. Pribor za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare [11]	17
Slika 13. Talog kamenca u cijevi generatora pare [15]	20
Slika 14. Korozijska generatora pare [18]	23
Slika 15. Točkasta (pitting) korozijska u cijevi generatora pare [24]	29
Slika 16. Prikaz otplinjača sa spremnikom napojne vode [27]	36
Slika 17. Prikaz optičkog senzora za praćenje korozijske generatora pare [28].....	39

POPIS KRATICA

ppm (engl. *Parts Per Million*)

izražavanje koncentracije u relativnim
proporcijama

pH (lat. *Potentia Hydrogenii*)

mjera lužnatosti vodenih otopina

ASME (engl. *American Society of
Mechanical Engineers*)

američka udruga inženjera strojarstva

AVT (engl. *All Volatile Treatment*)

sve obuhvatni tretman